

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-218917

(43)Date of publication of application : 10.08.1999

(51)Int.Cl.

G03F 7/037
G08F 2/48
G08F299/06
G03F 7/027
G03F 7/028
H05K 3/18
H05K 3/28

(21)Application number : 10-023500

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 04.02.1998

(72)Inventor : TSUCHIKAWA SHINJI
NISHIZAWA HIROSHI
KAWAKAMI HIROYUKI
OTA FUMIHIKO

(54) PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND PRODUCTION OF PHOTSENSITIVE SOLDER RESIST USING THAT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive resin compsn. which can be used for the production of a printed circuit board, which can be hardened by heating at $\leq 250^{\circ}$ C, which has excellent PCT resistance and heat resistance such as soldering heat resistance, and excellent characteristics required as a solder resist such as resistance to a plating liquid, chemical resistance and electric insulating property, which can be developed with an aq. developer preferable for the working environment and which has excellent storage stability, and to provide a producing method of a solder resist using this compsn.

SOLUTION: This resin compsn. contains (A) a polyimide precursor, (B) a photopolymerizable unsatd. compd. which is the urethane reaction product of trimethylhexamethylene diisocyanate, aliphatic or aromatic alcohol and a compd. having at least one (meth) acrylate group and alcohol groups, and (C) a photopolymn. initiator.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-218917

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月10日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
G 0 3 F 7/037	5 0 1	G 0 3 F 7/037 5 0 1
C 0 8 F 2/48		C 0 8 F 2/48
299/06		299/06
G 0 3 F 7/027	5 1 3	G 0 3 F 7/027 5 1 3
7/028		7/028

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-23500

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月4日

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 土川 信次

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社茨城研究所内

(72) 発明者 西澤 廣

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社茨城研究所内

(72) 発明者 川上 広幸

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社茨城研究所内

(74) 代理人 弁理士 浅村 皓 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物、これを用いた感光性ソルダーレジストの製造法

(57) 【要約】

【課題】 プリント配線板の製造に適用できる250℃以下の加熱硬化により、耐PCT性、はんだ耐熱性等の耐熱性に優れ、また耐めっき液性や耐薬品性、電気絶縁性等のソルダーレジストに必要な諸特性に優れ、また作業環境の良い水系の現像液を用いて現像できる保存安定性に優れた感光性樹脂組成物、及びこれを用いたソルダーレジストの製造法を提供する。

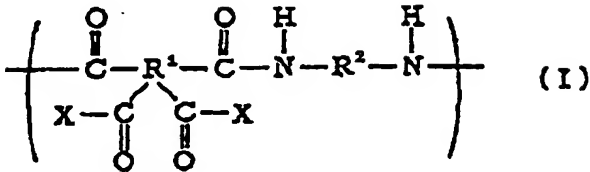
【解決手段】 (A) ポリイミド前駆体、(B) トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートと、脂肪族または芳香族ジアルコールと、少なくとも1つの(メタ)アクリレート基とアルコール基とを有する化合物とのウレタン化反応生成物である光重合性不飽和化合物、及び

(C) 光重合開始剤を含有してなることを特徴とする感光性樹脂組成物、これを用いた感光性ソルダーレジストの製造法。

【特許請求の範囲】

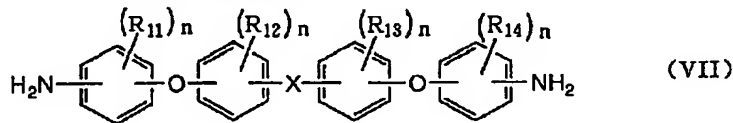
【請求項1】 (A) 一般式 (I)

【化1】

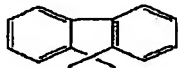


(式中、 R_1 は炭素原子数2～30の4価の有機基を示し、 R_2 は炭素原子数2～240の2価の有機基を示し、Xはそれぞれ独立にOH又は炭素原子数1～30の1価の有機基を示す) で表される繰り返し単位を有するポリイミド前駆体、(B) トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートと、脂肪族または芳香族ジアルコールと、少なくとも1つの(メタ) アクリレート基とアルコール基とを有する化合物とのウレタン化反応生成物である光重合性不飽和化合物、及び(C) 活性光の照射により遊離ラジカルを生成する光重合開始剤を含有してなることを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項2】 (A) 成分のポリイミド前駆体が、固形分で20～95重量部、(B) 成分の光重合性不飽和化合物が、5～80重量部(ただし(A) 成分の固形分及び*



(式中Xは単結合か、又は $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 若しくは



のいずれかを示し、 $R_{11} \sim R_{14}$ は各々独立に炭素数1～6の炭化水素基を示し、 n は各々独立に0～4の整数を示す) で表される請求項1～4のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項6】 (C) 成分が、分子構造中にアミン構造を有さない光重合開始剤である請求項1～5のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項7】 非含窒素系溶剤がラクトン類、脂環式ケトン類又はエーテル類である請求項3～6のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項8】 (B) 成分の光重合性不飽和化合物が、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートとシクロヘキサジメタノールと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとの反応生成物である請求項1～7のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

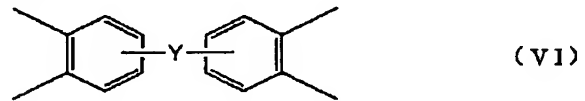
【請求項9】 (C) 成分の光重合開始剤が、ベンジル

* (B) 成分の合計量100重量部に対して)、(C) 成分の光重合開始剤が、0.01～20重量部(ただし(A) 成分の固形分及び(B) 成分の合計量100重量部に対して)、の配合割合とした請求項1記載の感光性樹脂組成物。

【請求項3】 (A) 成分のポリイミド前駆体又はその高分子溶液において、その溶媒が、非含窒素系溶媒である請求項1又は2記載の感光性樹脂組成物。

【請求項4】 一般式 (I) 中の R_1 が、下記一般式 (VI)

【化2】



(式中、Yは単結合か、又は $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ のいずれかを示す) で表される4価の有機性基である請求項1～3のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項5】 一般式 (I) 中の R_2 が、下記一般式 (VII)

【化3】

ジメチルケタールである請求項1～8のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項10】 請求項1～9のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物の溶液を基板状に塗布し、乾燥後、像的に露光し、次いで界面活性剤又は有機溶剤を0.1～50重量%及び無機アルカリ性化合物を0.01～30重量%含有するアルカリ性水溶液を現像液に用いて、現像を行うことを特徴とするソルダーレジストの製造法。

【請求項11】 現像後に活性光を照射する工程と後加熱する工程を含む請求項10記載のソルダーレジストの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、プリント配線板等の製造に用いる感光性樹脂組成物、これを用いたソルダーレジストの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子機器の小型、軽量化、多機能化、高信頼化、低価格化に対応してプリント配線板は、表面実装方式と呼ばれる部品穴を使わないで導体パターンの表面で部品と基板との電気的接続を行う部品搭載方法が急激に伸展している。プリント配線板の製造には、従来より高精度化、高信頼化のため感光性樹脂組成物を

用い、配線の形成されたプリント配線板の写真法によるはんだ付け位置の限定及び配線の保護の目的で使用する感光性ソルダーレジストが用いられている。しかしながら、表面実装方式を用いるプリント配線板に使用される感光性ソルダーレジストには、高耐熱性や長期信頼性が要求され、従来のエポキシアクリレートを主成分とする感光性ソルダーレジストでは、プレッシャー・クッカー・テスト（以下PCTと略す）を行うとレジストにふくれやハガレが生じてしまい、耐熱湿性が不十分であるという問題がある。また、PCTを行うと銅マイグレーションによって電気絶縁性が破壊され、信頼性に欠けるという問題がある。また従来の芳香族ポリアミックス酸を用いた感光性ソルダーレジストでは、写真法による像形成後の加熱硬化温度が350℃以上と高く、基板等の耐熱性の点からプリント配線板には使用できないという問題がある。また、芳香族ポリイミドを用いた感光性ソルダーレジストは高い耐熱性を維持するものの、現像液に有機溶剤を用いるため安全性や作業環境に問題がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】（1）本発明は、プリント配線板の製造に適用できる250℃以下の加熱硬化により、耐PCT性、低温硬化性、はんだ耐熱性、耐めっき液性、耐薬品性、電気絶縁性等のソルダーレジストに必要な諸特性に優れ、また保存安定性に優れ、作業環境の良い水系の現像液を用いて現像できる感光性樹脂組成物を提供するものである。

（2）更に、本発明は、（1）の感光性樹脂組成物の効果を奏し、より現像性が優れ、高感度な感光性樹脂組成物を提供するものである。

（3）更に、本発明は、（1）の感光性樹脂組成物の効果を奏し、より低温硬化性が優れる感光性樹脂組成物を提供するものである。

（4）更に、本発明は、（1）の感光性樹脂組成物の効果を奏し、より耐めっき液性が優れる感光性樹脂組成物を提供するものである。

（5）更に、本発明は、（1）の感光性樹脂組成物の効果を奏し、よりはんだ耐熱性が優れる感光性樹脂組成物を提供するものである。

（6）更に、本発明は、（1）の感光性樹脂組成物の効果を奏し、より保存安定性が優れ、より高感度な感光性樹脂組成物を提供するものである。

（7）更に、本発明は、（3）の感光性樹脂組成物の効果を奏し、特に低温硬化性が優れる感光性樹脂組成物を提供するものである。

（8）更に、本発明は、（1）の感光性樹脂組成物の効果を奏し、さらに相溶性が優れ、特に耐PCT性が優れる感光性樹脂組成物を提供するものである。

（9）更に、本発明は、（6）の感光性樹脂組成物の効果を奏し、特に保存安定性が優れ、特に高感度な感光性樹脂組成物を提供するものである。

（10）更に、本発明は、作業環境の良好なアルカリ性水溶液を用いて、耐PCT性、低温硬化性、はんだ耐熱性、耐めっき液性、耐薬品性、電気絶縁性等が優れるソルダーレジストの製造法を提供するものである。

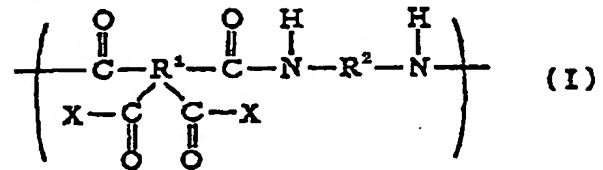
（11）更に、本発明は、（10）のソルダーレジストの製造法の効果を奏し、より耐PCT性、はんだ耐熱性、電気絶縁性等に優れるソルダーレジストの製造法を提供するものである。

【0004】

10 【課題を解決するための手段】本発明は、（A）一般式（I）

【0005】

【化5】

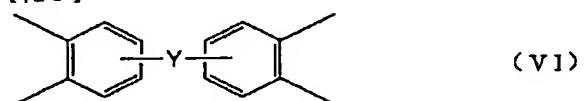


20 【0006】（式中、R₁は炭素原子数2～30の4価の有機基を示し、R₂は炭素原子数2～240の2価の有機基を示し、Xはそれぞれ独立にOH又は炭素原子数1～30の1価の有機基を示す）で表される繰り返し単位を有するポリイミド前駆体、（B）トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートと、脂肪族または芳香族ジアルコールと、少なくとも1つの（メタ）アクリレート基とアルコール基とを有する化合物とのウレタン化反応生成物である光重合性不飽和化合物、及び（C）活性光の照射により遊離ラジカルを生成する光重合開始剤を含有してなることを特徴とする感光性樹脂組成物に関する。

30 【0007】また、本発明は、（A）成分のポリイミド前駆体が、固形分で20～95重量部、（B）成分の光重合性不飽和化合物が、5～80重量部（ただし（A）成分の固形分及び（B）成分の合計量100重量部に対して）、（C）成分の光重合開始剤が、0.01～20重量部（ただし（A）成分の固形分及び（B）成分の合計量100重量部に対して）、の配合割合である前記感光性樹脂組成物に関する。また、本発明は、（A）成分のポリイミド前駆体又はその高分子溶液において、その溶媒が、非含窒素系溶媒である前記感光性樹脂組成物に関する。

40 【0008】また、本発明は、（A）成分の一般式（I）中のR₁が、下記一般式（VI）

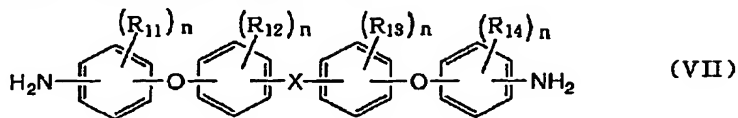
【化6】



50 （式中、Yは単結合か、又は-CO-、-SO₂-、-O-、-C(CF₃)₂-、-のいずれかを示す）で表され

る4価の有機性基である前記感光性樹脂組成物に関する。

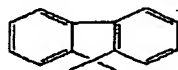
【0009】また、本発明は、(A)成分の一般式



(式中Xは単結合か、又は $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{C}\text{H}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 若しくは

【0010】

【化8】



のいずれかを示し、 $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{14}$ は各々独立に炭素数1～6の炭化水素基を示し、 n は各々独立に0～4の整数を示す)で表される前記感光性樹脂組成物に関する。

【0011】また、本発明は、(C)成分が、分子構造中にアミン構造を有さない、活性光の照射により遊離ラジカルを生成する光重合開始剤である前記感光性樹脂組成物に関する。また、本発明は、(A)成分の非含窒素系溶剤がラクトン類、脂環式ケトン類又はエーテル類である前記感光性樹脂組成物に関する。また、本発明は、(B)成分の光重合性不飽和化合物が、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートとシクロヘキサジメタノールと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとの反応生成物である前記感光性樹脂組成物に関する。

【0012】また、本発明は、(C)成分の光重合開始剤が、ベンジルジメチルケタールである前記感光性樹脂組成物に関する。

【0013】また、本発明は、前記感光性樹脂組成物の溶液を基板状に塗布し、乾燥後、像的に露光し、次いで界面活性剤又は有機溶剤を0.1～50重量%及び無機アルカリ性化合物を0.01～30重量%含有するアルカリ性水溶液を現像液に用いて、現像を行うことを特徴とするソルダーレジストの製造法に関する。また、本発明は、現像後に活性光を照射する工程と後加熱する工程を含むソルダーレジストの製造法に関する。

【0014】

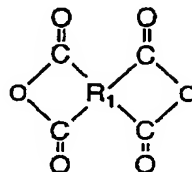
【発明の実施の形態】以下本発明の感光性樹脂組成物について詳細に説明する。本発明の感光性樹脂組成物において、(A)成分であるポリイミド前駆体は、上記一般式(I)で表わすことができる。(A)成分は、例えば、(a)一般式(III)

【0015】

【化9】

* (I)中の R_2 が、下記一般式(VII)【化7】

10



(III)

【0016】(式中、 R_1 は炭素原子数が2～30の4価の有機性基を示す)で表わされるテトラカルボン酸二無水物又はその誘導体及び(b)一般式(IV)

$\text{H}_2\text{N}-\text{R}_2-\text{NH}_2$ (IV)

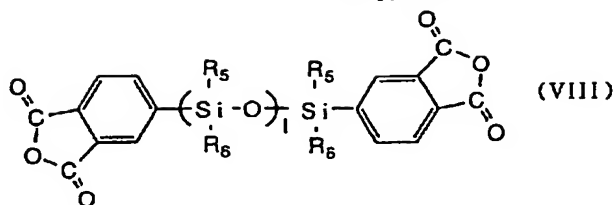
(式中、 R_2 は炭素原子数が2～240、好ましくは2～60、より好ましくは2～30の2価の有機性基を示す)で表されるジアミンとを有機溶媒中で反応させることによって製造することができる。

【0017】上記一般式(I)で表されるテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、一般式(VI)で表される、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,3',3,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸等のテトラカルボン酸二無水物等が好ましい。これらは単独又は2種以上を組み合わせ使用される。また、このようなテトラカルボン酸二無水物等の一部として、ピロメリット酸、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸、m-ターフェニル-3,3',4,4'-テトラカルボン酸、p-ターフェニル-3,3',4,4'-テトラカルボン酸、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス(2,3-又は3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(2,3-又は3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン、2,2-ビス[4'-(2,3-又は3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス[4'-(2,3-又は3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン、2,3,6,7-アントラセンテトラカルボン酸、1,2,7,8-フェナンスレンテトラカルボン酸、4,4'-ビス(2,3-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルメタン等の芳香族テトラカルボン酸の二無水物、下記一般式(VIII)

50

[0 0 1 8]

* * (化10)



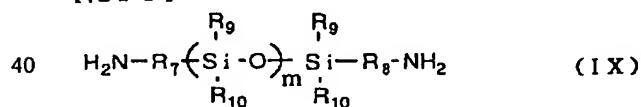
【0019】(式中、R、及びR₁は一価の炭化水素基、好ましくは炭素数1~10の炭化水素基、より好ましくは炭素数1~5のアルキル基又は炭素数6~10のアリール基(フェニル基、トリル基、ナフチル基)を示し、それぞれ同一でも異なってもよく、1は1以上の整数である)で表わされる芳香族テトラカルボン無水物、また、2, 3, 5, 6-ピリジントラカルボン酸、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸、シクロブテンテトラカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸等の脂肪族テトラカルボン酸二無水物などを使用することもできる。

【0020】上記一般式(ⅠV)で表わされるジアミンとしては、特に制限はなく、例えば、一般式(VⅠI)で示される、2, 2-ビス-〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、2, 2-ビス-〔3-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン、ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン、2, 2-ビス-〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス-〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)〕ビフェニル、ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)〕ビフェニル、ビス〔1-(4-アミノフェノキシ)〕ビフェニル、ビス〔1-(3-アミノフェノキシ)〕ビフェニル、ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕メタン、ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕メタン、ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕エーテル、ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕エーテル、ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)〕ベンゾフェノン、ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)〕ベンゾフェノン、ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)〕ベンズアニリド、ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)〕ベンズアニリド、9, 9-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕フルオレン、9, 9-ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕フルオレン等が好ましい。これらは、2種以上を併用することもできるし、また、これらのジエーテル系ジアミン以外の芳香族ジアミンも少量であれば併用することができる。尚、一般式(VⅠI)において、 $R_{11} \sim R_{14}$ は各々独立に、好ましくは炭素数1~6のアルキル基又はアルコキシ基である。他の芳香族ジアミンとしては、例えば、4, 4'- (又は3, 4'-、3, 3'-、2,

4' - , 2, 2' -) ジアミノジフェニルエーテル、
4, 4' - (又は 3, 4' - , 3, 3' - , 2, 4' - , 2, 2' -) ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - (又は 3, 4' - , 3, 3' - , 2, 4' - , 2, 2' -) ジアミノジフェニルスルホン、4, 4' - (又は 3, 4' - , 3, 3' - , 2, 4' - , 2, 2' -) ジアミノジフェニルスルフィド、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、o-トリジン、o-トリジンスルホン、4, 4' -メチレン-ビス-(2, 6-ジエチルアニリン)、4, 4' -メチレン-ビス-(2, 6-ジイソプロピルアニリン)、2, 4-ジアミノメシチレン、1, 5-ジアミノナフタレン、4, 4' -ベンゾフェノンジアミン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、3, 3' -ジメチル-4, 4' -ジアミノジフェニルメタン、3, 3' , 5, 5' -テトラメチル-4, 4' -ジアミノジフェニルメタン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、ベンジジン、2, 6-ジアミノビリジン、3, 3' -ジメトキシベンジジン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4' - [1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスアニリン、4, 4' - [1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスアニリン、3, 5-ジアミノ安息香酸等を挙げることができる。また、上記ジアミン成分の一部に、例えば、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、下記一般式(IX)

[0 0 2 1]

【化 1 1】



【0022】(式中、R₁及びR₂は炭素原子数1～10の二価の炭化水素基を示し、それぞれ同一でも異なってもよく、R₃及びR₄は一価の炭化水素基(好ましくは炭素数1～10)を示し、それぞれ同一でも異なってもよく、mは1以上の整数である)で表わされるジアミノポリシロキサン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、サンテクノケミカル(株)製ジェファーマイン D-230、D-400、D-200

0, D-4000, ED-600, ED-900, ED-2001, EDR-148等のポリオキシアルキレンジアミン等の脂肪族ジアミン成分を使用してもよい。

【0023】本発明で使用されるポリイミド前駆体は、既に知られた各種方法により製造することができる。一般式(I)においてXがOHである場合は、テトラカルボン酸無水物とジアミンを必要に応じて用いる有機溶媒中で反応させることにより得ることができる。またXが一価の有機基を含む場合で、-O-を介するもの場合は、テトラカルボン酸二無水物とヒドロキシル基含有化合物を混合して反応させ、テトラカルボン酸のハーフエステルを製造した後、塩化チオニルにより酸クロリド化し、次いで、ジアミンと反応させる方法や、前記テトラカルボン酸ハーフエステルをカルボジイミド類を縮合剤としてジアミンと反応させる等により合成することができる。Xが一価の有機基である場合で、-NH-を介するもの場合は、テトラカルボン酸無水物とジアミンを必要に応じて用いる有機溶媒中で反応させ、次いでイソシアネート化合物を反応させること等により製造することができる。

【0024】上記一般式(III)で表わされるテトラカルボン酸二無水物と上記一般式(IV)で表させるジアミンの使用量の比率は、1.1/1.0~1.0/1.1(モル)の範囲とすることが好ましい。この範囲を超えると、ポリイミド前駆体の分子量が成長しないため、耐熱性等が低下する傾向がある。本発明で用いられるポリイミド前駆体の重量平均分子量としては、5,000~200,000であることが、低温硬化性に優れ、耐熱性、機械特性、作業性にも優れるので好ましい。

【0025】また、ここで(A)成分であるポリイミド前駆体を生成する反応に用いられる溶媒としては、ポリイミド前駆体に対して不活性である必要がある。例えば、「溶剤ハンドブック」(講談社、1976年刊行)の143~852頁に掲載されている溶剤が用いられる。例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、1,3-ジメチル-3,4,5,6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の含窒素化合物、スルホラン、ジメチルスルホキシド等の硫黄化合物、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、γ-カプロラクトン、γ-ヘブタラクトン、α-アセチル-γ-ブチロラクトン、ε-カプロラクトン等のラクトン類、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチル(又はジエチル、ジプロピル、ジブチル)エーテル、トリエチレングリコールジメチル(又はジエチル、ジプロピル、ジブチル)エーテル、テトラエチレングリコールジメチル(又はジエチル、ジプロピル、ジブチル)エーテル等のエーテル類、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネー

ト類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン等のケトン類、ブタノール、オクチルアルコール、エチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコールモノメチル(又はモノエチル)エーテル、トリエチレングリコールモノメチル(又はモノエチル)エーテル、テトラエチレングリコールモノメチル(又はモノエチル)エーテル等のアルコール類、フェノール、クレゾール、キシレノール等のフェノール類、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート等のエステル類、トルエン、キシレン、ジエチルベンゼン、シクロヘキサンの炭化水素類、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、モノクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類などが用いられる。これらは単独又は混合して用いられる。

【0026】また、耐PCT性や低温硬化性等の点から非含窒素系溶剤であることが好ましく、例えば、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、γ-カプロラクトン、γ-ヘブタラクトン、α-アセチル-γ-ブチロラクトン、ε-カプロラクトン等のラクトン類、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチル(又はジエチル、ジプロピル、ジブチル)エーテル、トリエチレングリコールジメチル(又はジエチル、ジプロピル、ジブチル)エーテル、テトラエチレングリコールジメチル(又はジエチル、ジプロピル、ジブチル)エーテル等のエーテル類、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン等のケトン類を用いることが好ましい。

【0027】前記溶媒の使用量は、生成するポリイミド前駆体の1~10倍(重量比)とすることが好ましい。1倍未満では、合成時の粘度が高すぎて、攪拌不能により合成が困難となる傾向があり、10倍を超えると、反応速度が低下する傾向がある。

【0028】(B)成分であるトリメチルヘキサメチレンジイソシアネートと、脂肪族または芳香族ジアルコールと、少なくとも1つの(メタ)アクリレート基とアルコール基とを有する化合物とのウレタン化反応生成物である光重合性不飽和化合物は、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートと、脂肪族または芳香族ジアルコールと、少なくとも1つの(メタ)アクリレート基とアルコール基とを有する化合物とを可溶性溶媒中で反応させ、ウレタン化反応により製造することができる。ここで用いられる脂肪族または芳香族ジアルコールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキサメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール等の脂肪族ジアルコール、又はベンゼンジメタノール、ベンゼンジエタノール等の芳香族ジアルコールが用いられ、耐PCT性の点からシクロヘキサンジメタノ

ールが好ましい。また、ここで用いられる少なくとも1つの(メタ)アクリレート基とアルコール基とを有する化合物としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシイソプロピル(メタ)アクリレート、モノエポキシ化合物と(メタ)アクリレートとのエステル化反応生成物等が用いられ、光感度の点から2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートが好ましい。

【0029】また、このウレタン化反応に用いられる可溶性溶媒としては、ウレタン化反応生成物及び上記ウレタン化反応の原料に対して不活性である必要があり、例えば、「溶剤ハンドブック」(講談社、1976年刊行)の143~852頁に掲載されている溶剤が用いられる。例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、1,3-ジメチル-3,4,5,6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の含窒素化合物、スルホラン、ジメチルスルホキシド等の硫黄化合物、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、γ-カプロラクトン、γ-ヘブタラクトン、α-アセチル-γ-ブチロラクトン、ε-カプロラクトン等のラクトン類、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート等のエステル類、トルエン、キシレン、ジエチルベンゼン、シクロヘキサン等の炭化水素類、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、モノクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類などが用いられる。これらは単独又は混合して用いられる。また耐PCT性及低温硬化性の点から非含窒素系溶剤であることが好ましく、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンが好ましい。

【0030】(C)成分である活性光の照射により遊離ラジカルを生成する光重合開始剤の例としては、例えば、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル類、ベンゾフェノン、N,N'-テトラメチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン(ミヒラーケトン)、N,N'-テトラエチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、ベンジルジメチルケタール(チバ・ガイギー社製、イルガキュア651)、ベンジルジエチルケタール等のベンジルケタール類、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、p-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン等のアセトフェノン類、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジイソ

プロピルチオキサントン等のキサントン類、あるいはヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバ・ガイギー社製、イルガキュア184)、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン(メルク社製、ダロキュア1116)、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン(メルク社製、ダロキュア1173)等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。

10 【0031】また、(C)成分として使用しうる光重合開始剤としては、例えば、2,4,5-トリアリルイミダゾール二量体と2-メルカプトベンゾオキサゾール、ロイコクリスタルバイオレット、トリス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)メタン等との組み合わせも挙げられる。また、それ自体では光重合開始性はないが、前記物質と組み合わせて用いることにより全体として光重合開始性能のより良好な増感剤系となるような添加剤、例えば、ベンゾフェノンに対するトリエタノールアミン等の三級アミンを用いることができる。

20 【0032】本発明者らは鋭意研究の結果、(C)成分である光開始剤は、分子構造中にアミン構造を有さないものが、感光性樹脂組成物の保存安定性を特に良好にすることを見出した。分子構造中にアミン構造を有さない、活性光の照射により遊離ラジカルを生成する光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノンあるいはアミン構造を有さないベンゾフェノン誘導体、ベンジルジメチルケタール(チバ・ガイギー社製、イルガキュア651)、ベンジルジエチルケタール等のベンジルケタール類、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、p-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、等のアセトフェノン類、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン等のキサントン類、ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバ・ガイギー社製、イルガキュア184)、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン(メルク社製、ダロキュア1116)、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン(メルク社製、ダロキュア1173)などが好ましく、感度や解像度およびレジスト形状の点から、ベンジルジメチルケタールが特に好ましい。

40 【0033】このようにして得られる本発明の感光性樹脂組成物において、(A)成分の固形分の使用量は20~95重量部(ただし(A)成分の固形分及び(B)成分の総量を100重量部とする)とするのが好ましい。

(A)成分の固形分の使用量が20重量部未満であると耐PCT性が低下し、95重量部を越えると感度が低下する。(B)成分の使用量は5~80重量部(ただし

(A)成分の固形分及び(B)成分の総量を100重量部とする)とするのが好ましい。(B)成分の使用量が5重量部未満であると感度が低下し、80重量部を越え

ると耐PCT性が低下する。(C)成分の使用量は0.01~20重量部(ただし(A)成分の固形分及び(B)成分の総量を100重量部とする)とするのが好ましい。(C)成分の使用量が0.01重量部未満であると感度が低下し、20重量部を越えると形成されるネガティブパターンレジスト形状が悪くなる。

【0034】本発明の感光性樹脂組成物には、染料、顔料、可塑剤、安定剤等の添加剤を必要に応じて添加してもよい。これらの添加剤の添加量は、樹脂組成物100重量部に対して、0.001~10重量部とすることが好ましい。また、本発明の感光性樹脂組成物には耐熱性、耐湿性、耐電食性等の特性を向上させる目的で公知慣用の熱硬化樹脂、橋架け剤を用いることができる。

【0035】熱硬化剤としては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、クレゾールノボラック型等公知慣用のエポキシ樹脂とアミン系、酸無水物系等のエポキシ硬化剤の組み合わせ、メラミン樹脂、尿素樹脂、グアニン樹脂等のアミノ樹脂やその誘導体、フェノール樹脂、ブロックイソシアネート樹脂、無水マレイン酸とジアミン化合物やジイソシアネート化合物とからなるマレイミド樹脂などを用いることができる。耐PCT性の点からブロックイソシアネート樹脂、又は無水マレイン酸とジアミン化合物あるいはジイソシアネート化合物とからなるマレイミド樹脂が好ましく、更に光感度の点からブロックイソシアネート樹脂が特に好ましい。

【0036】熱硬化剤の添加量は、(A)成分の固形分及び(B)成分の合計量100重量部に対して、0.1~50重量部とすることが好ましく、0.5~40重量部とすることがより好ましい。この添加量が0.1重量部未満では硬化性の向上が不十分となる可能性があり、50重量部を超えると、粘度安定性が劣る傾向がある。

【0037】感光性ソルダーレジストを製造するに際しては、まず、(A)~(C)成分を含む感光性樹脂組成物を均一に溶解する。次いで、溶液状となった感光性樹脂組成物を、シリコンウエハー、金属、セラミックス、銅張積層板等の基板上に均一に塗布した後、加熱又は熱風吹き付けにより溶剤を除去し、乾燥皮膜とする。乾燥皮膜の厚さには特に制限はなく、5~100 μ mとすることが好ましく、10~60 μ mとすることがより好ましい。感光性樹脂組成物の乾燥の条件は特に制限はないが、乾燥温度は60~130℃とすることが好ましく、また必要により減圧下で乾燥を行ってもよい。

【0038】本発明の感光性樹脂組成物を用いる場合には、前記のように加熱すれば、予め基板を予熱処理することは必要ではないが、基板と感光性樹脂層との密着性をさらに向上させるために、基板の予熱処理を行ってもよい。このようにして得られた感光層は、次いで、ネガフィルム又はポジフィルムを用いて活性光により画像的

に露光される。活性光は、公知の活性光源、例えば、カーボンアーク、水銀蒸気アーク、キセノンアーク等から発生する光が用いられる。感光層に含まれる光開始剤の感受性は、通常、紫外線領域において最大であるので、その場合は活性光源は紫外線を有効に放射するものにすべきである。次いで、露光後、界面活性剤又は有機溶剤を好ましくは0.1~50wt%含有するアルカリ性水溶液を用いて、例えば、スプレー、揺動浸漬、ブラッシング、スクラッピング等の公知の方法により未露光部を除去して現像する。現像液に用いられる界面活性剤又は有機溶剤は、ヘプタン酸ジエタノールアミド、ポリオキシエチレンバラクミルフェニルエーテル、ポリジメチルシロキサン等が用いられ、ヘプタン酸ジエタノールアミド又はポリオキシエチレンバラクミルフェニルエーテルが好ましく、ポリオキシエチレンバラクミルフェニルエーテルが特に好ましい。また、現像液に用いるアルカリ成分としては、炭酸ソーダ、水酸化ナトリウム、ほう砂等が好ましくは0.01~30wt%の範囲で用いられる。アルカリ成分としては好ましくは無機アルカリ性化合物が用いられる。また、現像に用いる際の現像液の温度は、感光層の現像性によって調節される。また、この現像液中には、他の界面活性剤、消泡剤等を混入させてもよい。

【0039】更に、現像後、耐PCT性、はんだ耐熱性、耐薬品性等を向上させる目的で、高圧水銀ランプによる紫外線照射や、加熱を行う。紫外線照射時の紫外線照射量は、0.2~10J/cm²とすることが好ましく、照射の際の温度は、60~150℃とすることが好ましい。加熱温度は、150~250℃とすることが好ましく、加熱時間は15~120分とすることが好ましい。これら紫外線の照射と加熱の順は、どちらでもよいが、紫外線の照射を先に、加熱をその後に行うことがより好ましい。このようにして、本発明の感光性樹脂組成物は、各種保護膜、絶縁膜等に使用することができる。

【0040】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。下記例中の部は、特に断らないかぎり重量部を意味する。

【0041】(合成例1 ポリイミド前駆体の合成) 温度計、攪拌装置、冷却管、窒素ガス導入管の付いた、加熱及び冷却可能な容積約5リットルの反応容器にアープチロラクトン2954.7gと、2,2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン410.00g(1.00モル)を入れ、45℃に昇温し、43~50℃に保ちながら、3,3',4,4'-ベンゾフエノンテトラカルボン酸二無水物334.88g(1.04モル)を少量ずつ添加した。添加後、45℃で約5時間反応を続けた後、室温に冷却してポリイミド前駆体の溶液(A-1)を得た。

【0042】(合成例2 ポリイミド前駆体の合成) 温

10

20

30

40

50

度計、攪拌装置、冷却管、窒素ガス導入管の付いた、加熱及び冷却可能な容積約5リットルの反応容器に、γ-ブチロラクトン3109.3gと、2,2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン410.0g(1.00モル)を入れ、45℃に昇温し、43~50℃に保ちながら、3,3',4,4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物372.32g(1.04モル)を少量ずつ添加した。添加後、45℃で約5時間反応を続けた後、室温に冷却してポリイミド前駆体の溶液(A-2)を得た。

【0043】(合成例3 ポリイミド前駆体の合成) 温度計、攪拌装置、冷却管、窒素ガス導入管の付いた、加熱及び冷却可能な容積約5リットルの反応容器にγ-ブチロラクトン2857.6gと、2,2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕エーテル384.00g(1.00モル)を入れ、45℃に昇温し、43~50℃に保ちながら、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物334.88g(1.04モル)を少量ずつ添加した。添加後、45℃で約5時間反応を続けた後、室温に冷却してポリイミド前駆体の溶液(A-3)を得た。

【0044】(合成例4 ポリイミド前駆体の合成) 温度計、攪拌装置、冷却管、窒素ガス導入管の付いた、加熱及び冷却可能な容積約5リットルの反応容器にγ-ブチロラクトン2808.0gと、2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕エーテル384.00g(1.00モル)を入れ、45℃に昇温し、43~50℃に保ちながら、3,3',4,4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物322.40g(1.04モル)を少量ずつ添加した。添加後、45℃で約5時間反応を続けた後、室温に冷却してポリイミド前駆体の溶液(A-4)を得た。

【0045】(合成例5 光重合性不飽和化合物の合成) 温度計、攪拌装置、冷却管、窒素ガス導入管及び滴下器の付いた、加熱及び冷却可能な容積約1リットルの反応容器に、トルエン137gとトリメチルヘキサメチレンジイソシアネート210.0g(1.0モル)を入れ、70℃に昇温し、70~75℃に保ちながら、シクロヘキサジメタノール72.0g(0.5モル)と2-ヒドロキシエチルメタクリレート130.0g(1.0モル)を少量ずつ滴下した。滴下後、70℃で約5時

間反応を続けた後、室温に冷却して光重合性モノマの溶液(B-1)を得た。

【0046】(比較合成例1 ポリイミド前駆体の合成) 温度計、攪拌装置、冷却管、窒素ガス導入管の付いた、加熱及び冷却可能な容積約5リットルの反応容器にN-メチルピロリドン1696.3gと、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル200.0g(1.00モル)を入れ、45℃に昇温し、43~50℃に保ちながら、ピロメリット酸二無水物226.72g(1.04モル)を少量ずつ添加した。添加後、45℃で約5時間反応を続けた後、室温に冷却してポリイミド前駆体の溶液(A-5)を得た。

【0047】(比較合成例2 光重合性不飽和化合物の合成) 温度計、攪拌装置、冷却管、窒素ガス導入管及び滴下器の付いた、加熱及び冷却可能な容積約1リットルの反応容器に、トルエン174gとトリレンジイソシアネート174.0g(1.0モル)を入れ、70℃に昇温し、70~75℃に保ちながら、2-ヒドロキシエチルアクリレート232.0g(2.0モル)を少量ずつ滴下した。滴下後、70℃で約5時間反応を続けた後、室温に冷却して光重合性モノマの溶液(B-3)を得た。

【0048】(比較合成例3 光重合性不飽和化合物の合成) 温度計、攪拌装置、冷却管、窒素ガス導入管及び滴下器の付いた、加熱及び冷却可能な容積約1リットルの反応容器に、トルエン193gとジフェニルメタンジイソシアネート250.0g(1.0モル)を入れ、70℃に昇温し、70~75℃に保ちながら、シクロヘキサジメタノール72g(0.5モル)と2-ヒドロキシエチルメタクリレート130g(1.0モル)を少量ずつ滴下した。滴下後、70℃で約5時間反応を続けた後、室温に冷却して光重合性モノマの溶液(B-4)を得た。

【0049】実施例1~6、比較例1~4

合成例1~4及び比較合成例1で得られた(A)成分、合成例5及び比較合成例2、3によって得られた光重合性不飽和化合物等の(B)成分、並びに(C)成分、染料を、それぞれ表1に配合及び表2に示した配合割合(重量部)で混合して感光性樹脂組成物の溶液を得た。

【0050】

【表1】

表1

材 料		配合量
(A)	合成例1～4及び比較合成例1で得られたポリイミド前駆体	表2参照
(B)	(B-1)合成例5で得られた光重合性不飽和化合物 (B-2)BPE-4 (新中村化学工業社製ビスフェノールAポリオキシエチレンジメタクリレートの商品名) (B-3)比較合成例2で得られた光重合性不飽和化合物 (B-4)比較合成例3で得られた光重合性不飽和化合物	表2参照
(C)	(C-1)ベンジルジメチルケタール (C-2)ミヒラーケトン	表2参照
ビクトリアビュアブルー (染料)		0.04

【0051】次に、銅厚18 μ mの銅張積層板（日立化成工業社製MCL-E-679）を、住友スリーエム社製スコッチブライトで研磨し、水洗し、80℃で15分乾燥した。この試験基板に、アブリケーターを用いて上記配合の感光性樹脂組成物の溶液を均一に塗布し、90℃のホットプレートで約10分間乾燥した。感光性樹脂組成物の層の乾燥後の厚さは、約20 μ mであった。

【0052】このようにして得られた感光性樹脂組成物の層を形成した試験基板について、現像性、保存安定性、耐PCT性、はんだ耐熱性について以下の方法で試験した。その結果を表2に示した。

【0053】（1）現像性

上記で得られた感光性樹脂組成物の層を形成した試験基板を、ポリオキシエチレンバラクミルフェニルエーテル2wt%、炭酸ソーダ0.5wt%を含有するアルカリ性水溶液を用いて45℃で60秒間スプレー現像した。現像後、30倍に拡大して残存する樹脂を目視で現像性を評価した。評価の基準は次の通りである。

○：現像性の良好なもの（基板表面上に樹脂が全く残らないもの）

×：現像性の不良なもの（基板表面上に樹脂が少し残るもの）

【0054】（2）保存安定性

上記で得られた感光性樹脂組成物を室温（20～23℃）で1週間保管した後、（1）と同じ方法で試験基板を作製し、現像性を評価した。評価の基準は次の通りである。

○：保存安定性の良好なもの（基板表面上に樹脂が全く残らず、現像性の良好なもの）

×：保存安定性の不良なもの（基板表面上に樹脂が少しでも残り、現像性の不良なもの）

【0055】（3）耐PCT性

前述の銅厚18 μ mの銅張積層板（日立化成工業社製MCL-E-679）を、住友スリーエム社製スコッチブライトで研磨し、水洗し、80℃で15分乾燥した。この試験基板に、前述と同様にアブリケーターを用いて上記配合の感光性樹脂組成物の溶液を均一に塗布し、90℃のホットプレートで約10分間乾燥した。感光性樹脂組成物の層の乾燥後の厚さは、約20 μ mであった。次

にオーク製作所製HMW-590型露光機を使用し、500mJ/cm²の露光量で露光した。次いで東芝電材社製紫外線照射装置を用いて3J/cm²の量で紫外線を再照射し、その後更に乾燥機で200℃で60分加熱した。このようにして得られた試験基板を、平山製作所製PCT試験装置を用いて、121℃、2atmの条件で300時間までPCT処理を行い、以下に示す評価法でクロスカット法によるテープテストによって、密着性を評価した。

A/B（B個中A個剥離しなかったことを示す）

【0056】（4）はんだ耐熱性

前述の銅厚18 μ mの銅張積層板（日立化成工業社製MCL-E-679）を、住友スリーエム社製スコッチブライトで研磨し、水洗し、80℃で15分乾燥した。この試験基板に、前述と同様にアブリケーターを用いて上記配合の感光性樹脂組成物の溶液を均一に塗布し、90℃のホットプレートで約10分間乾燥した。感光性樹脂組成物の層の乾燥後の厚さは、約20 μ mであった。次に、図1に示すネガマスクを感光性樹脂組成物の層の上から密着させ、オーク製作所製HMW-590型露光機を使用し、500mJ/cm²の露光量で露光した。次いでネガマスクを剥離した後、現像液にポリオキシエチレンバラクミルフェニルエーテル2wt%、炭酸ソーダ0.5wt%を含有するアルカリ性水溶液を用いて45℃で60秒間スプレー現像した。現像後、80℃で10分間加熱乾燥し、東芝電材社製紫外線照射装置を用いて3J/cm²の量で紫外線を再照射し、その後更に乾燥機で200℃で60分加熱した。このようにして得られた試験基板表面に、ロジン系フラックスA-226（田村化研社製）を塗布し、260℃のはんだ浴に180秒間浸漬し、その後25℃のトリクレンに20秒間浸漬してフラックスを除去した。このような操作を行なった後、レジストの外観を評価した。評価基準は次のとおりである。

○：はんだ耐熱性が良好なもの（レジストにクラックや浮き、ハガレの発生が全く無いもの）

×：はんだ耐熱性が不良なもの（レジストにクラックや浮き、ハガレの発生するもの）

【0057】

【表2】

表2

項 目		実施例						比較例			
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
A成分 (部)	A-1	40				45	50		40	40	40
	A-2		40								
	A-3			40							
	A-4				40						
	A-5							40			
B成分 (部)	(1)	60	60	60	60	55	50	60			
	(2)								60		
	(3)									60	
	(4)										60
C成分 (部)	(1)	6	6	6	6	6	6	6	6		
	(2)									6	6
現像性		○						○	×	○	×
保存安定性		○						○	-	×	-
耐PCT性		100/100						0/100	0/100	0/100	0/100
はんだ耐熱性		○						×	×	×	×

(注) (A) 成分、(B) 成分ともに固形分の部数である。

【0058】

【発明の効果】(1) 本発明の感光性樹脂組成物は、プリント配線板の製造に適用できる250℃以下の加熱硬化により、耐PCT性、低温硬化性、はんだ耐熱性、耐めっき液性、耐薬品性、電気絶縁性等のソルダーレジストに必要な諸特性に優れ、また保存安定性に優れ、作業環境の良い水系の現像液を用いて現像できる。

(2) 本発明の感光性樹脂組成物は、(1)の感光性樹脂組成物の効果を奏し、より現像性が優れ、高感度なものである。

(3) 本発明の感光性樹脂組成物は、(1)の感光性樹脂組成物の効果を奏し、より低温硬化性が優れる。

(4) 本発明の感光性樹脂組成物は、(1)の感光性樹脂組成物の効果を奏し、より耐めっき液性が優れる。

(5) 本発明の感光性樹脂組成物は、(1)の感光性樹脂組成物の効果を奏し、よりはんだ耐熱性が優れる。

(6) 本発明の感光性樹脂組成物は、(1)の感光性樹脂組成物の効果を奏し、より保存安定性が優れ、より高感度なものである。

20 (7) 本発明の感光性樹脂組成物は、(3)の感光性樹脂組成物の効果を奏し、特に低温硬化性が優れる。

(8) 本発明の感光性樹脂組成物は、(1)の感光性樹脂組成物の効果を奏し、さらに相溶性が優れ、特に耐PCT性が優れる。

(9) 本発明の感光性樹脂組成物は、(6)の感光性樹脂組成物の効果を奏し、特に保存安定性が優れ、特に高感度なものである。

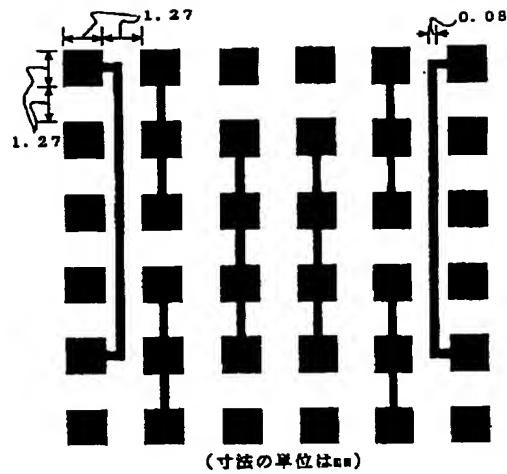
(10) 本発明のソルダーレジストの製造法は、作業環境の良好なアルカリ性水溶液を用いて、耐PCT性、低温硬化性、はんだ耐熱性、耐めっき液性、耐薬品性、電気絶縁性等が優れる。

(11) 本発明のソルダーレジストの製造法は、(10)のソルダーレジストの製造法の効果を奏し、より耐PCT性、はんだ耐熱性、電気絶縁性等に優れる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明においてはんだ耐熱性を評価するのに用いるネガマスクの概略図を示す。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

H05K 3/18
3/28

識別記号

F I

H05K 3/18
3/28

D
D

(72)発明者 太田 文彦

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社茨城研究所内